

# **RUBBER-TOUGHENED STYRENE RESIN COMPOSITION**

Publication number: JP3028257 (A)

Also published as:

Publication date: 1991-02-06

JP2725059 (B2)

Inventor(s): HARUNA TORU; TAKAHASHI MASAYUKI; KONO TOSHINORI +

Applicant(s): ADEKA ARGUS CHEMICAL CO LTD +

Classification:

- international: C08K5/00; C08K5/13; C08K5/527; C08L51/04; C08L55/00; C08L55/02; C08K5/00; C08L51/00; C08L55/00; (IPC1-7): C08K5/00; C08L51/04; C08L55/02

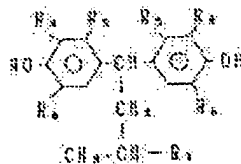
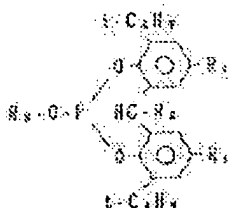
- European:

Application number: JP19890164490 19890627

Priority number(s): JP19890164490 19890627

## **Abstract of JP 3028257 (A)**

**PURPOSE:** To obtain the subject composition excellent in heat resistance and light resistance and improved in processability by incorporating a specified organic cyclic phosphite compound and a specified phenolic compound into a rubber-toughened styrene resin. **CONSTITUTION:** 100 pts.wt. rubber-toughened styrene resin (e.g. high impact polystyrene) is mixed with 0.001-5 pts.wt. organic cyclic phosphite compound of formula I (wherein R<sub>1</sub> is 1-9C alkyl; R<sub>2</sub> is H or 1-4C alkyl; R<sub>3</sub> is 1-30C alkyl) and 0.001-5 pts.wt. phenolic compound of formula II (wherein R<sub>4</sub> to R<sub>6</sub> are each H, 1-18C alkyl, aryl or cycloalkyl; R<sub>7</sub> is H, alkyl, substituted or unsubstituted aryl, or aralkyl) to give a stabilized, rubber-toughened styrene resin composition.



Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-28257

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成3年(1991)2月6日  
 C 08 L 51/04 L L A 7142-4 J  
 C 08 K 5/00  
 C 08 L 55/02 L M C 7142-4 J  
 //(C 08 K 5/00  
 5:13  
 5:527)

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ゴム強化スチレン系樹脂組成物

⑯ 特 願 平1-164490

⑰ 出 願 平1(1989)6月27日

⑱ 発 明 者 春 名 徹 埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 アデカ・アーガス化学株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 高 橋 雅 之 埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 アデカ・アーガス化学株式会社内  
 ⑳ 発 明 者 幸 野 俊 則 埼玉県浦和市白幡5丁目2番13号 アデカ・アーガス化学株式会社内  
 ㉑ 出 願 人 アデカ・アーガス化学株式会社 東京都荒川区東尾久8丁目4番1号  
 ㉒ 代 理 人 嵐 道 典

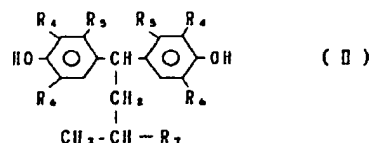
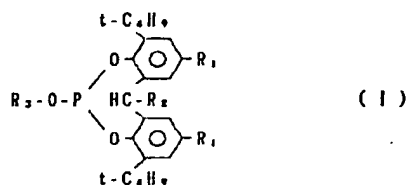
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ゴム強化スチレン系樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

ゴム強化スチレン系樹脂100重量部に対し、次の一般式(I)で表される有機環状ホスファイト化合物を0.001~5重量部および次の一般式(II)で表されるフェノール系化合物を0.001~5重量部を添加してなる安定化されたゴム強化スチレン系樹脂組成物。

(式中、R<sub>1</sub>は炭素原子数1~9のアルキル基を示

し、R<sub>2</sub>は水素原子または炭素原子数1~4のアルキル基を示し、R<sub>3</sub>は炭素原子数1~30のアルキル基を示す。R<sub>4</sub>~R<sub>8</sub>はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1~18のアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基を示し、R<sub>9</sub>は水素原子、アルキル基または置換基を有してもよいアリール基またはアリールアルキル基を示す。)

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は安定化されたゴム強化スチレン系樹脂組成物に関し、詳しくは、特定の有機環状ホスファイト化合物および特定のフェノール化合物を添加してなる耐熱性、加工性などの改善されたゴム強化スチレン系樹脂組成物に関する。

(従来の技術及びその問題点)

ゴム強化スチレン系樹脂は、硬くて脆い樹脂質成分と軟らかくて粘り強いゴム質成分の両成分の優れた性質を備えており、耐衝撃性、剛性、耐熱性、耐薬品性、電機的特性等の性質が良くバランスされており、これらの優れた性質を利用して、

自動車部品、弱電部品、雑貨等広範囲に使用されている。これらの部品を製造する方法は、射出成型、押出成型、真空成型等の熔融成型法であって、ゴム強化スチレン系樹脂は高温状態で大気に出される。またゴム強化スチレン系樹脂の製造方法によっては、その製造時の乾燥工程、ペレット化工程などにおいても同様の熱履歴を受ける。

このような熱履歴を受けた時の安定性は必ずしも充分でなく、例えば長時間成型機のシリンダー内に高温下で滞留させた場合には、材料が黄色乃至褐色に着色したり、あるいは長時間連続して押出成型した場合には、熱安定性の不足に起因すると推測される異物等が発生するなどの問題点があり、その改良が望まれていた。

ゴム強化スチレン系樹脂の熱、光などによる劣化を防止するために各種の安定剤を添加することは周知のことであり、フェノール系、アミン系、イオウ系、リン系の各種酸化防止剤等が挙げられる。これらの中でアミン系酸化防止剤は製品の製造時に着色するか、または製造から長時間経過す

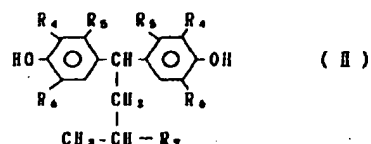
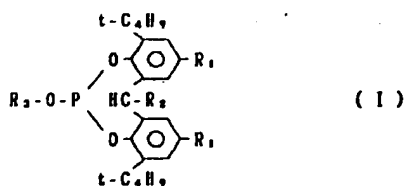
ると着色するため、ゴム強化スチレン系樹脂に使用されることは少ない。このような理由で各種のフェノール系あるいはリン系の酸化防止剤が用いられており、たとえばβ-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5または6-メチルフェニル)プロピオン酸エステル(特開昭63-122750号公報)あるいは9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド(特開昭63-291939)などが提案され、ある程度の改良は認められるものの、ゴム強化スチレン系樹脂の熱による変性防止効果、特に前述のような熱履歴を受けた時の安定性については未だ充分とは言えず、さらにこれらの安定性の改良が求められていた。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等はかかる現状に鑑み鋭意検討を重ねた結果、ゴム強化スチレン系樹脂に特定の有機環状ホスファイト化合物と、特定のフェノール化合物を併用することにより、耐熱性、耐光性に優れるばかりでなく、加工性をも著しく改善されるこ

とを見出し、本発明を完成したものである。

すなわち、本発明はゴム強化スチレン系樹脂100重量部に対して次の一般式(I)で表される有機環状ホスファイト化合物0.001~5重量部および次の一般式(II)で表される特定のフェノール化合物0.001~5重量部を添加してなる安定化されたゴム強化スチレン系樹脂組成物を提供するものである。



(式中、R<sub>1</sub>は炭素原子数1~9のアルキル基を示し、R<sub>2</sub>は水素原子または炭素原子数1~4のアルキル基を示し、R<sub>3</sub>は炭素原子数1~30のアルキ

ル基を示す。R<sub>4</sub>~R<sub>9</sub>はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1~18のアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基を示し、R<sub>7</sub>は水素原子、アルキル基または置換基を有してもよいアリール基またはアリールアルキル基を示す。)

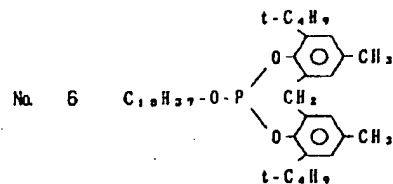
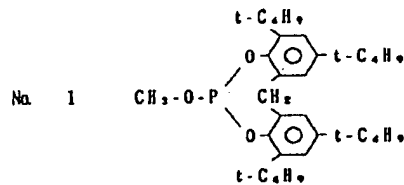
上記一般式において、R<sub>1</sub>で表される炭素原子数1~9のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、第三アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、第三オクチル、ノニル、第三ノニル等があげられ、R<sub>2</sub>で表される炭素原子数1~4のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル等があげられ、R<sub>3</sub>で表される炭素原子数1~30のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、第三アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、第三オクチ

ル、ノニル、第三ノニル、デシル、イソデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、ドコシル、テトラコシル、トリアコンチル等があげられる。

また一般式(Ⅱ)における $R_4 \sim R_8$ で表される炭素原子数1~18のアルキル基としては、前記の $R_1$ のアルキル基のほかに、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル等があげられる。

次に、本発明で用いられる上記一般式(Ⅰ)で表される有機環状ホスファイト化合物の代表例としては、次の表-1に示す化合物があげられる。

表-1

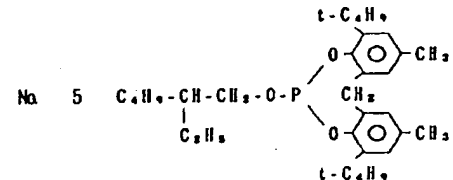
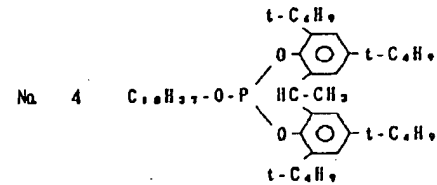
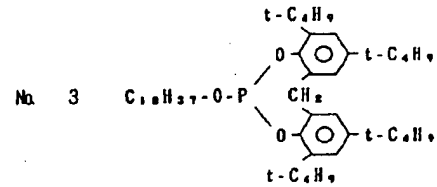
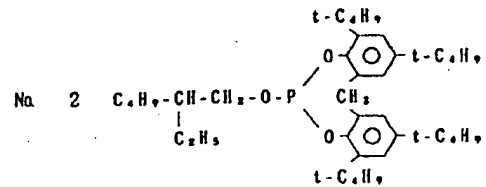


本発明で用いられる上記一般式(Ⅰ)で表される有機環状ホスファイト化合物の添加量はゴム強化スチレン系樹脂100重量部に対し、0.001~5重量部である。

また、上記一般式(Ⅱ)で表されるフェノール化合物の添加量はゴム強化スチレン系樹脂100重量部に対し、0.001~5重量部である。

本発明の前記一般式(Ⅰ)で表される有機環状ホスファイト化合物および一般式(Ⅱ)で表されるフェノール化合物をゴム強化スチレン系樹脂に添加する方法は特に制限を受けず、一般に用いられる方法をそのまま適用することができる。

例えば、樹脂粉末あるいはペレットと、添加剤粉末をドライブレンドする方法、樹脂粉末あるいはペレットに添加剤の溶液あるいは溶融液をスブ



レーする方法、樹脂ラテックスに添加剤の分散液を混合し、その後塩析する方法等を用いることができる。

本発明におけるゴム強化スチレン系樹脂とは、ジエン系、オレフィン系、ビニル系のゴム質成分によって強化されたスチレン系樹脂をいい、ジエンゴムとしてはポリブタジエン、ブタジエンスチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリイソブレン等が挙げられ、オレフィン系ゴムとしてはポリイソブチレン、イソブチレン-イソブレン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体(EPM)等が挙げられる。

ゴム強化スチレン系樹脂は、これらのゴム質成分の存在下で樹脂成分となる単体をグラフト重合させるか、あるいはグラフト重合体に樹脂質重合体を混合すること等によって製造される。

樹脂成分となる単体としてはスチレンが単独で、またはアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルシアン化合物、もしくはメチルメタ

クリレート、メチルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル化合物の1種または2種以上と組み合わせて用いられる。また、樹脂質重合体としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-メチルメタクリレート共重合体等が挙げられる。

ゴム強化スチレン系樹脂の具体例としては、ABS樹脂、HIPS樹脂、MBS樹脂、EPDM存在下にスチレン、アクリロニトリルをグラフト重合させて得られるAES樹脂、アクリルゴム存在下にスチレン、アクリロニトリルをグラフト重合させて得られるAAS樹脂等があげられ、とくにABS樹脂などの樹脂に効果があるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明の組成物に更に硫黄系の抗酸化剤を加えてその酸化安定性の改善をはかることもできる。この硫黄系抗酸化剤としては例えば、チオジプロピオン酸のジラウリル、ジミリスチル、ジステアリルエステル等のジアルキルチオジプロピオネート類及びペンタエリスリトールテトラ(β-ドデ

シルメルカプトプロピオネート)等のポリオールβ-アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類があげられる。

本発明の組成物に、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン化合物等の光安定剤を添加することによってその耐光性を一層改善することができる。

この光安定剤としては例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類; 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-第三オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ第三ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-メチル

フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリル)フェノール等の2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類; フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ第三ブチルフェニル-3', 5'-ジ第三ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類; 2-エチル-2'-エトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリド等の置換オキサニリド類; エチル-α-シアノ-β, β-ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類; 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジルステアレート、2, 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペ

リジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)・ジ(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-2-ブチル-2-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノール/コハク酸ジエチル重合体、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジリアミノ)ヘキサノ/ジブromoエタン重合体、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジリアミノ)ヘキ

サン／2，4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-ス-トリアジン重縮合物、1，6-ビス(2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン／2，4-ジクロロ-6-モルホリノ-ス-トリアジン重縮合物等のヒンダードアミン化合物があげられる。

その他必要に応じて、本発明の組成物には重金属不活性化剤、造核剤、金属石けん、顔料、充填剤、有機錫化合物、可塑剤、エポキシ化合物、発泡剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、加工助剤等を包含させることができる。

#### (実施例)

次に本発明を実施例によって具体的に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例によって制限を受けるものではない。

#### 実施例 1

##### (配合)

未安定化HI-PS樹脂	100重量部
エチレンビス(ステアリルアミド)	0.4
有機ホスファイト(表-2)	0.15

4，4'-ブチリデンビス(6-第三ブチル-m-クレゾール) 0.15

上記配合物をドライブレンドした後、80℃で6時間乾燥した。次いで、シリンダー温度220℃、回転数200 rpmの二軸押出し機(L/D=30、ベントアップ40 mmHg)を用いてペレットを作成した。ペレットを再び80℃で6時間乾燥した。このペレットを用いて射出成型機(1オンス、シリンダー温度180℃及び190℃、ノズル温度200℃、金型60×36×2mm、金型温度60℃、射出15秒、冷却30秒サイクル)で厚さ2mmの試験片を作成した。この試験片をASTM D-256に準じ、110℃、1週間および2週間熱老化後のアイゾット衝撃値、黄色度および色差(ΔE)を測定した。

得られた結果を次の表-2に示す。

表-2

No	有機ホスファイト化合物	アイゾット衝撃値		黄色度		色差(ΔE)	
		未老化	1週間	未老化	1週間	1週間	2週間
比較例 1-1	なし	6.8	5.8	12.3	15.6	20.8	20.8
1-2	ジノニルフェニル・ビスノニルフェニルホスファイト	7.4	6.3	11.9	13.0	18.5	18.5
1-3	トリス(2，4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト	7.2	6.2	11.8	12.9	18.2	18.2
実施例 1-1	No.1化合物(表-1)	7.3	6.8	11.8	12.0	15.6	15.6
1-2	No.2化合物(表-1)	7.4	6.5	11.8	12.2	14.9	14.9
1-3	No.3化合物(表-1)	7.4	6.7	11.7	12.0	15.2	15.2
1-4	No.4化合物(表-1)	7.2	6.7	11.8	12.1	15.9	15.9
1-5	No.5化合物(表-1)	7.3	6.6	11.9	12.2	15.5	15.5
1-6	No.6化合物(表-1)	7.4	6.8	11.8	12.0	16.0	16.0

#### 実施例 2

##### (配合)

未安定化ABS樹脂	100重量部
ステアリン酸カルシウム	0.3
有機ホスファイト(表-2)	0.15
1，1，3-トリリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン	0.2

上記の配合物を実施例1と同様の操作で試験片を作成した。この試験片を110℃のオーブンに入れ、熱老化5日および10日後の黄色度および色差(ΔE)を測定した。

その結果を表-3に示す。

表 - 3

No.	有機ホスファイト化合物	黄色度	色差 ( $\Delta E$ )	
		未老化	5日後	15日後
比較例 2-1	なし	55.8	10.8	22.5
2-2	ジノニルフェニル・ビスノニルフェ ニルホスファイト	48.3	8.6	17.8
2-3	トリス(2,4-ジ第三ブチルフェ ニル)ホスファイト	49.3	8.9	18.2
実施例 2-1	Na 1 化合物 (表-1)	47.0	5.1	13.3
2-2	Na 2 化合物 (表-1)	47.2	4.2	13.2
2-3	Na 3 化合物 (表-1)	47.5	4.4	13.8
2-4	Na 4 化合物 (表-1)	48.0	4.9	13.0
2-5	Na 5 化合物 (表-1)	47.8	4.6	14.1
2-6	Na 6 化合物 (表-1)	48.1	5.0	13.5